

1/9/1

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI

(c) 2005 Thomson Derwent. All rts. reserv.

014972028

WPI Acc No: 2003-032542/200303

XRAM Acc No: C03-007735

**Manufacture of water-base dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain for paints, involves adding specific silane component and radical polymerization monomer to seed polymer particle**

Patent Assignee: JSR CORP (JAPS )

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 2002201243	A	20020719	JP 2000402548	A	20001228	200303 B

Priority Applications (No Type Date): JP 2000402548 A 20001228

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 2002201243	A	13	C08F-291/16	

Abstract (Basic): JP 2002201243 A

NOVELTY - 1-50 weight parts (wt.pts) of a silane component (B) and 1-100 wt.pts of a radically polymerization monomer (C) are adsorbed in 1 wt.pt of a seed polymer particle (A). Hydrolyzation conditions for component (B) and radical polymerization conditions for monomer (C) are then applied and an aqueous dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain is manufactured.

DETAILED DESCRIPTION - 1-50 weight parts (wt.pts) of a silane component (B) and 1-100 wt.pts of a radically polymerization monomer

(C) are adsorbed in 1 wt.pt of a seed polymer particle (A), having weight average molecular weight (Mw) of 500-30000, in an aqueous medium. The silane component (B) is chosen from organosilane, its hydrolyzed substance and/or condensate of organosilane.

Hydrolyzation

conditions for component (B) and radical polymerization conditions for monomer (C) are then applied and an aqueous dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain is manufactured. INDEPENDENT CLAIMS are included for the following:

(1) Aqueous dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain formed by above method; and

(2) Paint containing above aqueous dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain.

USE - For aqueous paints (claimed).

ADVANTAGE - The aqueous dispersion of polyorganosiloxane/organic polymer composite grain has excellent crack resistance during drying, weather resistance, durability, contamination resistance and adhesion

property.

pp; 13 DwgNo 0/0

Technology Focus:

TECHNOLOGY FOCUS - POLYMERS - Preferred Process: Alternatively, 1-50 weight parts of silane component (B) is adsorbed by an aqueous dispersion containing 1 wt.pt of seed polymer particle (A). 1-100 wt.pts of radically polymerizable monomer (C) is then added continuously or intermittently. Hydrolyzation and radical polymerization conditions are then applied. Alternatively, 1-50 wt.pts.

of a silane component (B) is adsorbed by seed polymer particles (A) and

hydrolyzation conditions are applied to form a polyorganosiloxane particle. 1-150 wt.pts of radically polymerizable monomer (C) is then

added intermittently or continuously and polymerization conditions are

provided. Preferred Compounds: The (meth)acrylate ester content in the

radically polymerizable monomer (C) is 70 weight percent or more. The

seed polymer particle (A) is polystyrene which is modified by carboxyl group.

Title Terms: MANUFACTURE; WATER; BASE; DISPERSE; ORGANIC; POLYMER; COMPOSITE; GRAIN; PAINT; ADD; SPECIFIC; SILANE; COMPONENT; RADICAL; POLYMERISE; MONOMER; SEED; POLYMER; PARTICLE

Derwent Class: A82; G02

International Patent Class (Main): C08F-291/16

International Patent Class (Additional): C09D-004/06; C09D-183/04; C09D-201/00

File Segment: CPI

Manual Codes (CPI/A-N): A04-H00H; A06-A00E1; A07-A04F; A07-B; A10-B03; A10-D; A12-B01C; A12-B01W; G02-A01A; G02-A02B1

Polymer Indexing (PS):

<01>

\*001\* 018; D01; P1445-R F81 Si 4A; S9999 S1025 S1014

\*002\* 018; R09202 G2277 G2266 D01 D10 D11 D50 D87 F86 F87; R23114

G2277

G2266 D01 D11 D10 D50 D84 F86 F87; H0022 H0011; P1456 P1445 F81

F86

D01 D11 D50 D82 Si 4A; S9999 S1025 S1014

\*003\* 018; ND03; ND01; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114; K9745-R; K9676-R;

K9483-R

<02>

\*001\* 018; G0351-R G0340 G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51

D53

D58 D63 D87 F41 F89 G0408-R G0384 F26 F27; R00479 G0384 G0339

G0260

G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D85 F41 F89; R00745

G0340

G0339 G0260 G0022 D01 D11 D10 D12 D26 D51 D53 D58 D63 D91 F41

F89;

R24017 G0384 G0339 G0260 G0022 D01 D12 D10 D14 D13 D26 D31 D51

D53

D58 D63 D76 D90 F41 F89; R18902 G0453 G0260 G0022 D01 D11 D10

D12

D26 D51 D53 D58 D89 F23 F70 F93; H0033 H0011; L9999 L2528  
L2506;  
L9999 L2551 L2506; P0088  
\*002\* 018; ND03; ND01; Q9999 Q7169 Q7158 Q7114; K9745-R; K9676-R;  
K9483-R  
\*003\* 018; A999 A362; B9999 B5094 B4977 B4740; B9999 B5209 B5185  
B4740;  
S9999 S1456-R  
\*004\* 018; R05325 D01 D11 D10 D19 D18 D31 D50 D61 D76 D93 F62 Na 1A;  
A999  
A635 A624 A566; A999 A771  
<03>  
\*001\* 018; R00708 G0102 G0022 D01 D02 D12 D10 D19 D18 D31 D51 D53 D58  
D76  
D88; R00460 G0306 G0271 G0260 G0022 D01 D12 D10 D26 D51 D53 D58  
D60  
D84 F36 F35; H0022 H0011; A999 A782; A999 A362; L9999 L2528  
L2506;  
L9999 L2551 L2506; P1741 ; P0088  
\*002\* 018; B9999 B5209 B5185 B4740; B9999 B5094 B4977 B4740  
\*003\* 018; R01737 D00 F48 F60 K- 1A O- 6A S-; C999 C088-R C000; C999  
C293  
<04>  
\*001\* 018; R00351 G1558 D01 D23 D22 D31 D42 D50 D73 D82 F47; P0055;  
P8004  
P0975 P0964 D01 D10 D11 D50 D82 F34; H0000; A999 A782; A999  
A635  
A624 A566  
?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号  
特開2002-201243  
(P2002-201243A)

(43) 公開日 平成14年7月19日 (2002.7.19)

(51) IntCl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード <sup>*</sup> (参考)
C 0 8 F 291/16		C 0 8 F 291/16	4 J 0 2 6
C 0 9 D 4/06		C 0 9 D 4/06	4 J 0 3 8
183/04		183/04	
201/00		201/00	

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2000-402548(P2000-402548)

(22) 出願日 平成12年12月28日 (2000. 12. 28)

(71) 出願人 000004178

ジェイエスアール株式会社  
東京都中央区築地2丁目11番24号

(72) 発明者 笠井 澄

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(72) 発明者 桜井 富士夫

東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

(74) 代理人 100090398

弁理士 大淵 美千栄 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 塗料に用いた場合、乾燥時のひび割れ耐性に優れ、かつ耐候性、耐水性、耐汚染性、密着性に優れたポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明の水系分散体は、水性媒体中で、重量平均分子量が500~30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子 (A) 1重量部に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分 (B) 1~50重量部、ならびにラジカル重合性モノマー (C) 1~100重量部を吸収させた後、該シラン成分 (B) の加水分解縮合条件および該ラジカル重合性モノマー (C) のラジカル重合条件に供することにより得られる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 水性媒体中で、重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子（A）1重量部に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分（B）1～50重量部、ならびにラジカル重合性モノマー（C）1～100重量部を吸収させた後、該シラン成分（B）の加水分解縮合条件および該ラジカル重合性モノマー（C）のラジカル重合条件に供する、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法。

【請求項2】 重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子（A）1重量部を含む水系分散体に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分（B）1～50重量部を添加し、前記シードポリマー粒子（A）に前記シラン成分（B）を吸収させた後、該シラン成分（B）の加水分解縮合条件に供しながらラジカル重合性モノマー

（C）1～100重量部を一括添加、分割添加または連続的に添加してラジカル重合反応条件に供する、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法。

【請求項3】 重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子（A）1重量部を含む水系分散体に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分（B）1～50重量部を添加し、シードポリマー粒子にシラン成分（B）を吸収させた後、前記シラン成分（B）の加水分解縮合条件に供してポリオルガノシロキサン粒子を形成し、その後、ラジカル重合性モノマー（C）1～150重量部を一括添加、分割添加または連続的に添加してラジカル重合反応条件に供する、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法。

【請求項4】 請求項1～3のいずれかにおいて、前記ラジカル重合性モノマー（C）において、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルが70重量%以上である、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法。

【請求項5】 請求項1～4のいずれかにおいて、前記シードポリマー粒子（A）が、カルボキシル基変性されたポリスチレンである、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法。

【請求項6】 請求項1～5のいずれかに記載のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法によって得られる、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体。

【請求項7】 請求項6に記載のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体を主成分とす

る、塗料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法に関する。詳しくは、乾燥時のひび割れ耐性、耐候性、耐水性、耐汚染性、密着性に優れたポリオルガノシロキサン系の水系塗料用バインダーエマルジョンにおいて、乾燥時のひび割れ耐性に優れたポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法に関する。

【0002】

【背景技術】従来から、塗料・コーティング剤は様々な分野で使用されており、その適用範囲は拡大の一途をたどっている。それに伴い、塗料・コーティング材に対する要求性能もますます高度化している。特に近年では、耐候性、耐水性、耐汚染性、密着性に優れた水系の塗料・コーティング材が求められている。このような状況の中で、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子のエマルジョンが開発され、その一部が塗料・コーティング材として実用化されている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】ところが、今までに開発されたポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子のエマルジョンを例えば水系塗料に用いた場合、乾燥時に水分が蒸発して塗膜が収縮し、ワレが生じやすかった。この場合、塗料中のバインダ成分を増やすか、あるいは造膜助剤を添加する等の処置によってワレを防ぐことはできるが、これらの処置によって塗料性能が低下したり、塗料価格が大幅に上昇する等の問題が生じることがあった。

【0004】また、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子のエマルジョンを製造する際には、オルガノシラン類を水中に分散させるために、通常、高エネルギーの分散機を必要とするという、製造プロセス上の大きな制約があった。

【0005】本発明の目的は、塗料に用いた場合、乾燥時のひび割れ耐性に優れ、かつ耐候性、耐水性、耐汚染性、密着性に優れたポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体を提供することにある。

【0006】また、本発明の他の目的は、高エネルギーの分散機なしで通常の攪拌装置での製造が可能であり、かつ得られる粒子の粒径および粒径分布を容易に制御することができるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、前記課題を解決するために鋭意検討し、低分子量のポリマー粒子をシードとして、前記ポリマー粒子にオルガノシラン類

を吸収させて、オルガノシランの微細な水系分散体を形成させて製造に供することで、前記課題が解決できることを見出し、本発明のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法を想到した。

【0008】(1) 本発明のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法は、水性媒体中で、重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子(A) 1重量部に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分(B) 1～50重量部、ならびにラジカル重合性モノマー(C) 1～100重量部を吸収させた後、該シラン成分(B)の加水分解縮合条件および該ラジカル重合性モノマー(C)のラジカル重合条件に供することを特徴とする。

【0009】ここで、水性媒体とは、水、あるいは水と混和する溶媒と水との混合溶媒をいう。

【0010】本発明の製造方法によって得られるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体においては、前記ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の表面に前記シードポリマー粒子(A)成分が局在化しており、この成分が塗膜乾燥時における粒子同士の融着を促進して、ひび割れを防ぐものと推察される。

【0011】したがって、本発明の製造方法によって得られるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体を塗料に用いた場合、乾燥時のひび割れ耐性、耐候性、耐水性、耐汚染性、密着性に優れた塗膜を形成し得る。特に、塗膜が厚い場合や、塗料中における顔料の配合割合が高い場合であっても、乾燥時のひび割れが生じにくく、優れた実用性能を発揮することができる。

【0012】また、本発明の製造方法によれば、シードポリマー粒子(A)の存在下で、シラン成分(B)の加水分解縮合反応ならびにラジカル重合性モノマー(C)の重合反応が行なわれるため、前記反応により得られたポリシロキサン成分とビニルポリマー成分とが相互貫入網目構造(IPN)を形成する。その結果、得られる水系分散体は、シリコーン樹脂を多量に含有できるため、耐候性に富む被膜を形成し得る。

【0013】さらに、本発明の製造方法によれば、高エネルギーの分散機を用いることなく、通常の攪拌装置を用いて水系分散体を乳化させることができるため、製造プロセス上の制約を少なくすることができる。

【0014】そのうえ、用いるシードポリマー粒子(A)の粒径および粒径分布を調整することで、製造するポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の粒径および粒径分布を容易に制御することができる。

【0015】(2) 本発明のポリオルガノシロキサン／

有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法は、重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子(A) 1重量部を含む水系分散体に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分(B) 1～50重量部を添加し、前記シードポリマー粒子(A)に前記シラン成分(B)を吸収させた後、該シラン成分(B)の加水分解縮合条件に供しながらラジカル重合性モノマー(C) 1～100重量部を一括添加、分割添加または連続的に添加してラジカル重合反応条件に供することを特徴とする。

【0016】前記製造方法によれば、前述した(1)の製造方法とほぼ同様の効果を有する。また、前記製造方法によって得られた水系分散体は、前述した(1)の製造方法によって得られた水系分散体とほぼ同様の効果を有する。

【0017】(3) 本発明のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法は、重量平均分子量が500～30,000の範囲内にあるシードポリマー粒子(A) 1重量部を含む水系分散体に、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物、および該オルガノシランの縮合物から選択される少なくとも1種からなるシラン成分(B) 1～50重量部を添加し、シードポリマー粒子にシラン成分(B)を吸収させた後、前記シラン成分(B)の加水分解縮合条件に供してポリオルガノシロキサン粒子を形成し、その後、ラジカル重合性モノマー(C) 1～150重量部を一括添加、分割添加または連続的に添加してラジカル重合反応条件に供することを特徴とする。

【0018】本発明の製造方法によれば、前記シラン成分(B)の加水分解および縮合反応により得られた前記ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子が前記ラジカル重合性モノマー(C)を吸収し、吸収された前記ラジカル重合性モノマー(C)がラジカル重合反応することにより、ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体を得られる。

【0019】また、前記製造方法によれば、前述した(1)の製造方法とほぼ同様の効果を有する。また、前記製造方法によって得られた水系分散体は、前述した(1)の製造方法によって得られた水系分散体とほぼ同様の効果を有する。

【0020】(4) 上記のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体の製造方法においては、前記ラジカル重合性モノマー(C)において、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルが70重量%以上であることが望ましい。また、前記シードポリマー粒子(A)が、カルボキシ基変性されたポリスチレンであることが望ましい。

【0021】(5) 本発明の塗料は、上記のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体を主

成分とすることができる。

#### 【0022】

【発明の実施の形態】以下、本発明のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水系分散体およびその製造方法について詳細に説明する。

#### 【0023】（水系分散体）

（シードポリマー粒子（A））本発明の水系分散体は、特定の範囲の重量平均分子量を有するポリマー粒子を、いわゆるシードポリマー粒子として用いる。すなわち、本発明において用いるシードポリマー粒子（A）は、重量平均分子量が500～30,000、好ましくは1,000～20,000、さらに好ましくは1,500～10,000である。

【0024】本発明において、ポリマー粒子について「重量平均分子量」とは、前記ポリマー粒子を含む分散液の粘度測定あるいは粘度測定に基づくゲルパーミエーションクロマトグラフィー（GPC；ポリスチレン換算）等の通常の方法で測定される重量平均分子量である。

【0025】シードポリマー粒子（A）の重量平均分子量が30,000を超える場合には、得られるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子を水系塗料・コーティング材にした場合の乾燥時のワレの改良が不十分であることがある。また、シードポリマー粒子（A）の重量平均分子量が500未満では、得られるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子において単なる可塑化効果しか示さず、やはり乾燥時のワレの改良が不十分となることがある。

【0026】また、シードポリマー粒子（A）の粒径および粒径分布は、生成するポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の粒径および粒径分布に大きな影響を与える。基本的には、生成するポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の粒径は、シードポリマー粒子（A）がすべてのシラン成分（B）とラジカル重合性モノマー（C）を吸収したとして計算される値にほぼ一致する。また、このことを用いて、生成するポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の粒径を制御することが可能である。また、生成するポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の粒径分布は一般に、シードポリマー粒子（A）の粒径分布と近似している。通常、塗料に用いるポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子は狭い粒径分布であることが好ましい場合が多いため、シードポリマー粒子（A）としては、粒径の揃ったもの、すなわち、狭い粒径分布を有する粒子を用いることが望ましい。シードポリマー粒子（A）としては、具体的には、粒径が0.03～0.2μmであって、粒径分布の変動係数が10%以下のものが好適に用いられる。ここで、粒径および粒径分布は透過型電子顕微鏡写真から求めるか、あるいはレーザ光の光散乱法により求めることができる。

【0027】なお、粒径分布が幅広いポリマーエマルジョンは、高濃度の分散体とすることが可能であり、同一濃度では粘度が低いという特徴がある。このため、幅広い粒径分布を有するシードポリマー粒子（A）を用いることで幅広い粒径分布のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子を作製することも可能である。このような目的を達成するためには、具体的には、粒径が0.05～0.5μmであって、粒径分布の変動係数が30～90%程度のシードポリマー粒子（A）が好適に用いられる。

【0028】シードポリマー粒子（A）の組成は、本発明の水系分散体の製造に用いるシラン成分（B）あるいはラジカル重合性モノマー（C）に溶解または膨潤するものであれば特に制限されない。具体的には、ポリスチレン類、ポリメチルメタクリレート等のポリ（メタ）アクリル酸エステル類、ポリ酢酸ビニルエステル類、ポリブタジエンあるいはスチレン・ブタジエン共重合体、その他のポリマー粒子が好ましく用いられる。なかでも、カルボキシ基変性ポリスチレン、カルボキシ基変性ポリ（メタ）アクリル酸エステル類がより好ましく用いられ、カルボキシ基変性ポリスチレンが特に好ましく用いられる。

【0029】シードポリマー粒子（A）を得る方法は特に制限されるものではないが、例示するならば、ドデシルメルカプタン等のメルカプタン系の分子量調整剤を比較的多量に用いた乳化重合法またはソープフリー重合法によって合成することができる。この方法によれば、粒径のコントロールが容易であるうえ、粒径分布が揃った粒子を得ることができる。このシードポリマー粒子

（A）の製造においても、その粒径をコントロールするために、シード粒子を用いたシード重合法を利用することも可能である。

【0030】（シラン成分（B））本発明の水系分散体を構成するシラン成分（B）におけるオルガノシランは、一般に、下記の一般式（1）で表される。



〔式中、 $R^1$ は、2個以上存在するときは同一または異なり、炭素数1～8の1価の有機基を示し、 $R^2$ は、同一または異なり、炭素数1～5のアルキル基または炭素数1～6のアシル基を示し、 $n$ は0～3の整数である。〕

上記オルガノシランの加水分解物は、オルガノシランに1～4個含まれる上記一般式（1）でいうところの $OR^2$ 基がすべて加水分解されている必要はなく、例えば、1個だけが加水分解されているもの、2個以上が加水分解されているもの、あるいはこれらの混合物であってもよい。

【0031】また、上記オルガノシランの縮合物は、オルガノシランの加水分解物のシラノール基が縮合して $Si-O-Si$ 結合を形成したものであるが、本発明で

は、シラノール基がすべて縮合している必要はなく、僅かな一部のシラノール基が縮合したもの、縮合の程度が異なっているものの混合物などをも包含する概念である。

【0032】一般式(1)において、 $R^1$ の炭素数1～8の1価の有機基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $i$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ヘキシル基、 $n$ -ヘプチル基、 $n$ -オクチル基、2-エチルヘキシル基などのアルキル基；アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、ベンゾイル基、トリオイル基、カプロイル基などのアシル基；ビニル基、アリル基、シクロヘキシル基、フェニル基、エポキシ基、グリジシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アミド基、フルオロアセトアミド基、イソシアナート基などのほか、これらの基の置換誘導体などを挙げることができる。

【0033】 $R^1$ の置換誘導体における置換基としては、例えば、ハロゲン原子、置換もしくは非置換のアミノ基、水酸基、メルカプト基、イソシアナート基、グリシドキシ基、3, 4-エポキシシクロヘキシル基、(メタ)アクリルオキシ基、ウレイド基、アンモニウム塩基などを挙げることができる。ただし、これらの置換誘導体からなる $R^1$ の炭素数は、置換基中の炭素原子を含めて8以下である。

【0034】一般式(1)中に、 $R^1$ が2個以上存在するときは、相互に同一でも異なってもよい。

【0035】また、 $R^2$ の炭素数1～5のアルキル基としては、例えば、メチル基、エチル基、 $n$ -プロピル基、 $i$ -プロピル基、 $n$ -ブチル基、 $sec$ -ブチル基、 $t$ -ブチル基、 $n$ -ペンチル基などを挙げることができる。炭素数1～6のアシル基としては、例えば、アセチル基、プロピオニル基、ブチリル基、パレリル基、カプロイル基などを挙げることができる。なお、一般式(1)中に複数個存在する $R^2$ は、相互に同一でも異なってもよい。

【0036】このようなオルガノシランの具体例としては、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラ- $n$ -プロポキシシラン、テトラ- $i$ -プロポキシシラン、テトラ- $n$ -ブトキシシランなどのテトラアルコキシシラン類；メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシラン、エチルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 $n$ -プロピルトリメトキシシラン、 $n$ -プロピルトリエトキシシラン、 $i$ -プロピルトリメトキシシラン、 $i$ -プロピルトリエトキシシラン、 $n$ -ブチルトリメトキシシラン、 $n$ -ブチルトリエトキシシラン、 $n$ -ペンチルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘキシルトリメトキシシラン、 $n$ -ヘプチルトリメトキシシラン、 $n$ -オクチルトリメトキシシラン、ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、シクロヘキ

シルトリメトキシシラン、シクロヘキシルトリエトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニルトリエトキシシラン、3-クロロプロピルトリメトキシシラン、3-クロロプロピルトリエトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリメトキシシラン、3, 3, 3-トリフルオロプロピルトリエトキシシラン、3-アミノプロピルトリメトキシシラン、3-アミノプロピルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシエチルトリエトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、2-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリメトキシシラン、3-ヒドロキシプロピルトリエトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリメトキシシラン、3-メルカプトプロピルトリエトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリメトキシシラン、3-イソシアナートプロピルトリエトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3, 4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシラン、3-(メタ)アクリルオキシプロピルトリメトキシシラン、3-(メタ)アタクリルオキシプロピルトリエトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリメトキシシラン、3-ウレイドプロピルトリエトキシシランなどのトリアルコキシシラン類；ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $n$ -プロピルジエトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジメトキシシラン、ジ- $i$ -プロピルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ブチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ブチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ペンチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ペンチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ヘキシルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ヘキシルジエトキシシラン、ジ- $n$ -ヘプチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -ヘプチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -オクチルジメトキシシラン、ジ- $n$ -オクチルジエトキシシラン、ジ- $n$ -シクロヘキシルジメトキシシラン、ジ- $n$ -シクロヘキシルジエトキシシラン、ジフェニルジメトキシシラン、ジフェニルジエトキシシランなどのジアルコキシシラン類；トリメチルメトキシシラン、トリメチルエトキシシランなどのモノアルコキシシラン類；あるいはメチルトリアセチルオキシシラン、ジメチルジアセチルオキシシランなどを挙げることができる。

【0037】これらのうち、好ましく用いられるのは、トリアルコキシシラン類、ジアルコキシシラン類、モノアルコキシシラン類であり、また、トリアルコキシシラン類としては、メチルトリメトキシシラン、メチルトリエトキシシランが好ましく、さらに、ジアルコキシシラン類としては、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジ



エトキシシランが好ましく、モノアルコキシシラン類としては、トリメチルメトキシシランが好ましい。

【0038】シラン成分(B)は、オルガノシラン、該オルガノシランの加水分解物および該オルガノシランの縮合物から選ばれる少なくとも1種である。すなわち、シラン成分(B)は、これら3種のうちの1種だけでもよいし、任意の2種の混合物であってもよいし、3種類すべてを含んだ混合物であっても良い。本発明においては、オルガノシランと、オルガノシランの縮合物(以下「ポリオルガノシロキサン」ともいう)とが混合されて用いられることが好ましい。本発明の水系分散体においては、オルガノシランとポリオルガノシロキサンとを共縮合することにより、硬度、耐薬品性、耐候性、成膜性、透明性、耐クラック性などの特性に優れた被膜を形成するものである。また、乳化後にビニル化合物が重合する際の重合安定性が著しく向上し、高固形分で重合できるように工業化が容易であるという利点もある。

【0039】オルガノシランとポリオルガノシロキサンの2種類を用いる場合には、オルガノシランとしてはジアルコキシシラン類が好ましい。ジアルコキシシラン類を用いると、分子鎖として直鎖状成分が加わり、得られる粒子の可撓性が増す。さらに、得られる水系分散体を用いて塗膜を形成した際に、透明性に優れた塗膜が得られるという効果を奏する。上記ジアルコキシシラン類としては、特にジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシランなどが好ましい。

【0040】さらに、オルガノシランとポリオルガノシロキサンの2種類を用いる場合には、ポリオルガノシロキサンは、特に、トリアルコキシシランのみ、あるいは、トリアルコキシシラン40～95モル%とジアルコキシシラン60～5モル%との組み合わせの縮合物であることが好ましい。ジアルコキシシランをトリアルコキシシランと併用することにより、得られる塗膜を柔軟化し、耐アルカリ性を向上させることができる。

【0041】ポリオルガノシロキサンは、オルガノシランを予め加水分解・縮合させて、オルガノシランの縮合物として使用する。この際、ポリオルガノシロキサンを調製する際に、オルガノシランに適量の水、および必要に応じて、有機溶剤を添加することにより、オルガノシランを加水分解・縮合させることが好ましい。

【0042】ここで、水の使用量は、オルガノシラン1モルに対して、通常、1.2～3.0モル、好ましくは1.3～2.0モル程度である。

【0043】また、この際、必要に応じて用いられる有機溶剤としては、ポリオルガノシロキサンを均一に混合できるものであれば特に限定されないが、例えば、アルコール類、芳香族炭化水素類、エーテル類、ケトン類、エステル類などを挙げることができる。

【0044】これらの有機溶剤のうち、アルコール類の具体例としては、メタノール、エタノール、n-プロピ

ルアルコール、i-プロピルアルコール、n-ブチルアルコール、sec-ブチルアルコール、t-ブチルアルコール、n-ヘキシルアルコール、n-オクチルアルコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレンモノメチルエーテルアセテート、ジアセトンアルコールなどを挙げることができる。

【0045】また、芳香族炭化水素類の具体例としては、ベンゼン、トルエン、キシレンなどを、エーテル類の具体例としては、テトラヒドロフラン、ジオキサンなどを、ケトン類の具体例としては、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトンなどを、エステル類の具体例としては、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸ブチル、炭酸プロピレンなどを挙げることができる。

【0046】これらの有機溶剤は、単独でまたは2種以上を混合して使用することができる。

【0047】なお、ポリオルガノシロキサン中に有機溶媒を含む場合には、後記する縮合・重合反応の前に、この有機溶媒を水系分散体から除去しておくこともできる。

【0048】ここで用いるポリオルガノシロキサンのポリスチレン換算重量平均分子量(以下「Mw」ともいう)は、好ましくは、800～100,000、さらに好ましくは、1,000～50,000である。

【0049】また、ポリオルガノシロキサンの市販品には、三菱化学(株)製のMKCシリケート、コルコート社製のエチルシリケート、東レ・ダウコーニング社製のシリコンレジン、東芝シリコーン(株)製のシリコンレジン、信越化学工業(株)製のシリコンレジン、ダウコーニング・アジア(株)製のヒドロキシル基含有ポリジメチルシロキサン、日本ユニカ(株)製のシリコンオリゴマーなどがあり、これらをそのまま、または縮合させて使用してもよい。

【0050】シラン成分(B)として、オルガノシランとポリオルガノシロキサンとを用いる場合、両者の混合割合は、オルガノシラン(完全加水分解縮合物換算)が95～5重量%、好ましくは90～10重量%、ポリオルガノシロキサン(完全加水分解縮合物換算)が5～95重量%、好ましくは10～90重量%[ただし、オルガノシラン+ポリオルガノシロキサン=100重量%]である。ポリオルガノシロキサンが5重量%未満では、得られる塗膜の表面にべとつきが見られたり、塗膜の硬化性が悪化する場合があり好ましくない。一方、95重量%を超えると、オルガノシラン成分の割合が少なくなりすぎて、シラン成分(B)成分を含有する混合物の乳化が難しく、また乳化後にラジカル重合性モノマー(C)の

重合安定性が低下し、さらに乳化後のエマルジョンの安定性が低下したり、あるいは得られた有機無機複合体の成膜性が低下し好ましくない。

【0051】ここで、上記完全加水分解縮合物とは、オルガノシランの $R^2O-$ 基が100%加水分解して $Si-OH$ 基となり、さらに完全に縮合してシロキサン構造になったものをいう。

【0052】また、本発明の水系分散体の製造工程で用いられるシラン成分(B)の使用量(固形分換算量)は、シードポリマー粒子(A)1重量部に対し、1~200重量部、好ましくは1~100重量部、さらに好ましくは2~50重量部である。

【0053】シラン成分(B)成分の使用量が200重量部を超えると、本発明の実質的な効果が得られない。また、シラン成分(B)成分の使用割合が1重量部未満であると、製品ポリマー粒子中でのシードポリマー粒子(A)成分が相対的に増え、機械的強度、耐熱性等の製品性能上問題が生じる。

【0054】(ラジカル重合性モノマー(C))本発明ではラジカル重合性モノマー(C)をシラン成分(B)と共に使用することができる。

【0055】ラジカル重合性モノマー(C)としては、ラジカル重合可能な不飽和二重結合を有するモノマーであれば特に限定されるものではない。

【0056】ラジカル重合性モノマー(C)としては、例えば、(メタ)アクリル酸；メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、プロピル(メタ)アクリレート、*n*-ブチル(メタ)アクリレート、*i*-ブチル(メタ)アクリレート、アミル(メタ)アクリレート、*i*-アミル(メタ)アクリレート、ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、*n*-オクチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシルメタクリレートなどの(メタ)アクリル酸のエステル類；ヒドロキシメチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、3-ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートなどの水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類；エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリプロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ヘキサジオールジ(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールテトラ(メタ)アクリレートなどの多官能性(メタ)アクリル酸エステル類；トリフルオロエチル(メタ)アクリレ-

ト、ペンタデカフルオロオクチル(メタ)アクリレートなどのフッ素原子含有(メタ)アクリルエステル類；2-アミノエチル(メタ)アクリレート、2-アミノプロピル(メタ)アクリレート、3-アミノプロピル(メタ)アクリレート、などのアミノ基含有(メタ)アクリルエステル類；グリシジル(メタ)アクリレートなどのエポキシ基含有(メタ)アクリル酸エステル類などの(メタ)アクリル化合物が挙げられる。

【0057】そのほか、ラジカル重合性モノマー(C)としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、4-メチルスチレン、2-メチルスチレン、3-メチルスチレン、4-メトキシスチレン、2-ヒドロキシメチルスチレン、4-エチルスチレン、4-エトキシスチレン、3,4-ジメチルスチレン、3,4-ジエチルスチレン、2-クロロスチレン、3-クロロスチレン、4-クロロ-3-メチルスチレン、4-*t*-ブチルスチレン、2,4-ジクロロスチレン、2,6-ジクロロスチレン、1-ビニルナフタレンなどの芳香族ビニル単量体；ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、グリシジルアクリレート、 $N, N'$ -ジメチルアミノエチルアクリレートなどのアクリル酸エステル単量体；ジビニルベンゼンなどの上記以外の多官能性単量体；(メタ)アクリルアミド、*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、*N*-メトキシメチル(メタ)アクリルアミド、*N*-ブトキシメチル(メタ)アクリルアミド、 $N, N'$ -メチレンビスアクリルアミド、ダイアセトンアクリルアミド、マレイン酸アミド、マレイミドなどの酸アミド化合物；アクリロニトリル、メタアクリロニトリルなどのシアン化ビニル化合物；4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルオキシ-1,2,2,6,6-ペンタメチルピペリジンなどのピペリジン系モノマー；そのほか、ジカプロラクトンなどが挙げられる。

【0058】さらに、官能基を有するラジカル重合性モノマー(C)として、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸などの上記以外の不飽和カルボン酸；無水マレイン酸、無水イタコン酸などの不飽和カルボン酸無水物；*N*-メチロール(メタ)アクリルアミド、2-ヒドロキシエチルビニルエーテルなどの上記以外の水酸基含有ビニル系単量体；2-アミノエチルビニルエーテルなどのアミノ基含有ビニル系単量体；1,1,1-トリメチルアミン(メタ)アクリルイミド、1-メチル-1-エチルアミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2-ヒドロキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミド、1,1-ジメチル-1-(2'-フェニル-2'-ヒドロキシエチル)アミン(メタ)アクリルイミド、

1, 1-ジメチル-1-(2'-ヒドロキシ-2'-フェノキシプロピル)アミン(メタ)アクリルイミドなどのアミンイミド基含有ビニル系単量体;アリルグリシジルエーテルなどの上記以外のエポキシ基含有ビニル系単量体などを挙げることができる。

【0059】以上のラジカル重合性モノマー(C)のうちでは、アクリル化合物、(メタ)アクリル化合物が好ましく、なかでも、アクリル酸、(メタ)アクリル酸、アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸エステル、水酸基含有(メタ)アクリル酸エステル類が特に好ましい。

【0060】さらに好ましくは、メチルメタクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、ヒドロキシメチルメタクリレート、2-ヒドロキシエチルアクリレート、アクリル酸、メタクリル酸、イタコン酸、ダイアセトンアクリルアミドである。

【0061】ラジカル重合性モノマー(C)においては、メタクリル酸エステルまたはアクリル酸エステルが70重量%以上を占めることが望ましく、さらには80重量%以上を占めることが望ましい。

【0062】本発明の複合粒子水系分散体を塗料バインダあるいはコーティング材として用いる場合、RUV A等のUV吸収基を有するモノマーあるいはHALS等の光安定基を有するモノマーを、ラジカル重合性モノマー(C)に0.5~10重量%程度含有させると、耐候性が大きく向上して望ましい。

【0063】また、本発明の水系分散体の製造工程でラジカル重合性モノマー(C)を用いる場合の使用割合(固形分換算量)は、シードポリマー粒子(A)1重量部に対し、シラン成分(B)とラジカル重合性モノマー(C)の合計量が1~200重量部、好ましくは1~100重量部、より好ましくは2~50重量部である。また、ここでラジカル重合性モノマー(C)/シラン成分(B)の比率は、1/99~99/1(重量比)、好ましくは10/90~90/10、さらに好ましくは25/75~75/25である。

【0064】シードポリマー粒子(A)1重量部に対し、シラン成分(B)とラジカル重合性モノマー(C)の合計量が200重量部を超えると、本発明の実質的な効果が得られない。また、シラン成分(B)とラジカル重合性モノマー(C)の合計量が1重量部未満であると、製品ポリマー粒子中でのシードポリマー粒子(A)成分が相対的に増え、機械的強度、耐熱性等の製品性能上問題が生じる。

【0065】(水系分散体の製造方法)本発明のポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の水系分散体は、水性媒体中で、シードポリマー粒子(A)にシラン成分(B)を吸収させた後、シラン成分(B)の加水分解縮合条件に供することにより得られる。

【0066】(シラン成分(B)およびラジカル重合性モノマー(C)の分散吸収)本発明において、シードポリマー粒子(A)にシラン成分(B)を吸収させる際、シードポリマー粒子(A)を含む水性媒体を入れた反応容器に、シラン成分(B)を添加して通常の攪拌翼で攪拌するだけでよい。また、シラン成分(B)を含む水性媒体を入れた反応容器にシードポリマー粒子(A)を添加して、通常の攪拌翼で攪拌することにより、シラン成分(B)をシードポリマー粒子(A)に吸収させることもできる。同様に、シードポリマー粒子(A)にラジカル重合性モノマー(C)を吸収させる際も、通常の攪拌翼による攪拌にて均一な分散液を得ることができる。従来、特にシラン成分(B)は水への乳化が悪く、微細な乳化状態とするためには、高圧ホモジナイザー、超音波ホモジナイザー、コロイドミル、ホモミキサー等の高エネルギー分散機を必要とすることが通常であった。しかしながら、本発明では、シードポリマー粒子(A)に大量のシラン成分(B)およびラジカル重合性モノマー(C)を吸収させることができ、高エネルギー分散機を用いずに、通常の攪拌だけで微細で均一な分散液が得られる。その結果、製造設備の制約が少なくなり、製造コストが大きく低減する等のメリットがある。

【0067】(加水分解縮合条件)本発明においてシラン成分(B)の加水分解縮合は、pHの調整で行うことができる。水中では、シラン成分(B)の加水分解および縮合反応が進行するが、そのpHによって加水分解速度が大きく異なる。一般にpHが弱酸性(pH5~6付近)にて加水分解速度が最も低く(安定)、それより低pHあるいは高pHで加水分解速度が大きく上昇することが知られている。本発明では、pH5~6前後(pH4.5~6.5が好ましい)でシラン成分(B)をシードポリマー粒子(A)に吸収させた後、系のpHを下げ、pH1~pH4にして、シラン成分(B)の加水分解縮合を行なうことが好ましい。

【0068】pHを下げるために添加する酸としては、硫酸、塩酸等の無機酸、酢酸、シュウ酸、クエン酸等の有機酸いずれも使用可能である。なお、ラジカル重合性モノマー(C)としてメタクリル酸、アクリル酸等の酸官能基を有するモノマーを使用する場合には、当該モノマーを使用してシラン成分(B)の加水分解縮合条件を調整することもできる。

【0069】(ラジカル重合条件)本発明においてラジカル重合性モノマー(C)のラジカル重合条件は、通常の水系でのラジカル重合と変わるところはない。水溶性ラジカル開始剤を使用することが好ましく、過硫酸ナトリウム、過硫酸カリウム、過硫酸アンモニウム等の過硫酸塩、水溶性アゾ化合物、鉄塩/過酸化水素等のレッドックス開始剤等が使用できる。重合温度はそれぞれの開始剤系により最適な温度が異なるが、通常40℃~95℃程度である。反応容器は窒素置換等で脱酸素してして

おく必要がある。

【0070】（その他の条件）

【乳化剤】本発明での水性分散体の製造においては、得られる粒子の分散安定性を確保するための乳化剤を使用することができる。これは水系の乳化重合で通常使用されるものでよく、例えばアルキル硫酸エステル塩、アルキルアリアル硫酸エステル塩、アルキルリン酸エステル塩、脂肪酸塩などのアニオン系界面活性剤；アルキルアミン塩、アルキル四級アミン塩などのカチオン系界面活性剤；ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリアルエーテル、ブロック型ポリエーテルなどのノニオン系界面活性剤；カルボン酸型（例えば、アミノ酸型、ペタイン酸型など）、スルホン酸型などの両性界面活性剤などのいずれでも使用可能である。これらの界面活性剤は、1種単独あるいは2種以上を併用することができる。

【0071】【シランカップリング剤】さらに、本発明の水系分散体中には、必要に応じて、シラン成分（B）の調製時にシランカップリング剤を併用して添加することも可能である。本発明の水系分散体中に、シランカップリング剤を含有させると、本発明の水系分散体の有機成分と無機成分のハイブリッド性が向上するため成膜時の耐クラック性、透明性、耐候性が向上する。シランカップリング剤としては、ラジカル重合性モノマー（C）とラジカル重合可能な重合性不飽和基、およびシラン成分（B）と共縮合可能なアルコキシシリル基などのシロキサン結合を形成し得る基を有する化合物が好ましい。この様なシランカップリング剤の具体例としては、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSi}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHSiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{CHCOO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)(\text{OCH}_3)_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{OCH}_3)_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{SiCl}_3$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{Si}(\text{CH}_3)\text{Cl}_2$ 、 $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COO}(\text{CH}_2)_3\text{SiCl}_3$ 、などが挙げられる。

【0072】【硬化促進剤】また、本発明の水系分散体には、硬化促進剤などを配合することもできる。硬化促進剤は、シラン成分（B）の加水分解・縮合反応を促進

する触媒である。硬化促進剤を使用することにより、得られる塗膜の硬化速度を高めるとともに、シラン成分

（B）の縮合反応により生成されるポリシロキサン樹脂の分子量が大きくなり、強度、長期耐久性などに優れた塗膜を得ることができ、かつ塗膜の厚膜化や塗装作業も容易となる。

【0073】このような硬化促進剤としては、酢酸等の酸性化合物、水酸化ナトリウム等のアルカリ性化合物、アミノプロピルトリメトキシシラン等のアミン化合物、トリブトキシエチルアセテートジルコニウム、ジプロボキシビスアセチルアセトナートチタニウム、 $(\text{C}_8\text{H}_{17})_2\text{Sn}(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{COOC}_8\text{H}_{17})_2$ 等の有機金属化合物が使用できる。

【0074】以上説明したように、本発明のポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の水性分散体は、乾燥時における良好な耐ワレ性を示し、厚い塗膜あるいは高い顔料配合量でも乾燥ワレが生じにくく、優れた実用性能を有する塗料用バインダーエマルジョンとなる。

【0075】

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を詳細に説明する。ただし、本発明は、これらの実施例に何ら制約されるものでない。なお、実施例および比較例中の「%」および「部」は、特に記載がない限りそれぞれ重量%および重量部を意味するものである。

【0076】（実施例1）

（1）シードポリマー粒子（A-1）の製造

いかり型攪拌羽根付きの四ツロガラスフラスコにて、窒素雰囲気下、水500部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、過硫酸カリウム1部、スチレン97部、メタクリル酸3部、t-ドデシルメルカプタン10部を加えて、75℃で5時間の重合を行なった。上記工程により、シードポリマー粒子として、重合収率99.5%で、粒径0.06μm、粒径の変動係数が5%、重量平均分子量4500のカルボキシル基変性ポリスチレン粒子（A-1）を含む水系分散体を得た。

【0077】（2）ポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の製造

いかり型攪拌羽根付きの四ツロガラスフラスコに、上記工程で得られたシードポリマー粒子（A-1）の水分散体11部（固形分で2.0部）、水300部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル1部を入れて攪拌した。これを窒素雰囲気下、水酸化ナトリウムと硫酸でpH7.0に調整し、シラン成分として、ポリアルコキシオリゴシラン（メチルトリメトキシシランの平均5量体）20部、ジメチルジメトキシシラン10部、メチルトリエトキシシラン1部、カップリング剤としてのγメタクリロイルトリメトキシシラン1部、ならびにラジカル重合性モノマーとしてメチルメタクリレート10部、2-エチルヘキシルアクリレート5部、ブチルアクリレート3部、シク

ロヘキシルメタクリレート5部、ヒドロキシメチルメタクリレート1部、ダイアセトンアクリルアミド0.3部を加え、25℃で1時間攪拌を続けた。得られたモノマーの分散液は均一で、1時間静置しても分離の傾向はなく安定であった。動的光散乱法で測定した液滴の粒径は0.14 $\mu$ mでその粒径分布は均一であった。

【0078】ここで得られたモノマー分散体に、アクリル酸1部を添加して系のpHを4.0に下げてシラン成分の加水分解縮合を開始するとともに、過硫酸カリウム1部を添加して75℃に昇温し、75℃ $\times$ 5時間でラジカル重合性モノマーの重合を行った。

【0079】得られた複合粒子分散体は300メッシュでのろ過物がほとんどなく、反応容器および攪拌羽根への付着物は微小であった。また、得られたポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子は粒径0.15 $\mu$ m、粒径の変動係数7%と小粒径で均一径であった。

【0080】(実施例2) いかり型攪拌羽根付きの四ツロガラスフラスコに、上記実施例1の(1)で得られたシードポリマー粒子(A-1)の水系分散体11部(固形分で2.0部)、水300部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル1部を入れて攪拌した。これを窒素雰囲気下、水酸化ナトリウムと硫酸でpH6.5に調整し、シラン成分としてメチルトリメトキシシラン4部、ジメチルジメトキシシラン5部、メチルトリエトキシシラン1部、トリメチルメトキシシラン0.2部を加え、25℃で1時間攪拌を続けた。得られたモノマーの分散液は均一で、1時間静置しても分離の傾向はなく、安定であった。動的光散乱法で測定した液滴の粒径は0.13 $\mu$ mでその粒径分布は均一であった。

【0081】ここで得られたモノマー分散体に、ドデシルベンゼンスルホン酸を添加してpH3に調整し、60℃でシラン成分の加水分解縮合を行なった。ここで得られたポリオルガノシロキサン粒子の粒径は0.1 $\mu$ mであった。

【0082】これにラジカル重合性モノマーとして、メチルメタクリレート5部、シクロヘキシルメタクリレート5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3部、ブチルアクリレート10部、メタクリル酸3部、アクリル酸1部、イタコン酸1部を加え、35℃で1時間攪拌することで添加したラジカル重合性モノマーはほとんどがポリオルガノシロキサン粒子に吸収され、均一な乳濁液になった。

【0083】これに過硫酸アンモニウム1部を添加して75℃で5時間重合することで、ポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子を得た。

【0084】得られたポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の粒径は0.14 $\mu$ m、粒径の変動係数は7%であった。

【0085】(実施例3) いかり型攪拌羽根付きの四ツ

ロガラスフラスコに、上記実施例1の(1)で得られたシードポリマー粒子(A-1)の水系分散体11部(固形分で2.0部)、水300部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム1部、ポリオキシエチレンアルキルエーテル1部を入れて攪拌した。これを窒素雰囲気下、水酸化ナトリウムと硫酸でpH7.5に調整し、シラン成分としてメチルトリメトキシシラン15部、ジメチルジメトキシシラン15部、メチルトリエトキシシラン5部およびカップリング剤としての $\gamma$ -メタクリロイルトリメトキシシラン1部を加え、25℃で1時間攪拌を続けた。得られたモノマーの分散液は均一で、1時間静置しても分離の傾向はなく、安定であった。動的光散乱法で測定した液滴の粒径は0.14 $\mu$ mでその粒径分布は均一であった。

【0086】ここで得られたモノマー分散体を60℃に昇温し、アクリル酸1部を添加してpH3にしてシラン成分の加水分解縮合反応を開始した。同時に過硫酸アンモニウム1部を添加し、ラジカル重合性モノマーとして、メチルメタクリレート5部、シクロヘキシルメタクリレート5部、2-ヒドロキシエチルアクリレート3部、ブチルアクリレート10部、メタクリル酸3部からなるラジカル重合性モノマー混合物を2時間かけて連続的に添加し、さらに添加後70℃に昇温して引き続き2時間の重合を行った。重合安定性は良好で、ポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の水系分散体を得た。

【0087】得られたポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子の粒径は0.18 $\mu$ m、粒径の変動係数は7%であった。

【0088】(実施例4)

(1) シードポリマー粒子(A-2)の製造

いかり型攪拌羽根付きの四ツロガラスフラスコにて、窒素雰囲気下、水250部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、過硫酸カリウム0.5部、スチレン48部、メタクリル酸2部、t-ドデシルメルカプタン5部を加えて、75℃で2時間の重合を行なったところに、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部を添加し、さらに水250部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム5部、過硫酸カリウム0.5部、スチレン49部、メタクリル酸1部、t-ドデシルメルカプタン5部の乳化液を75℃で2時間かけて連続的に添加して重合を行なった。上記工程により、シードポリマー粒子として、重合収率99.8%で、粒径0.08 $\mu$ m、粒径の変動係数45%、重量平均分子量4700のカルボキシル基変性ポリスチレン粒子(A-2)を含む水系分散体を得た。

【0089】(2) ポリオルガノシロキサン粒子の製造  
シードポリマー粒子(A-1)の代わりに、粒径分布の広いシードポリマー粒子(A-2)を使用したほかは、実施例1と同一条件にて実施例4のポリオルガノシロキサン/有機ポリマー複合粒子を得た。得られた低分子量

シードを用いた複合粒子は、粒子径 $0.153\mu\text{m}$ 、粒子径の変動係数47%であり、粒径分布の幅広いものであった。

【0090】（比較例1）シードポリマー粒子なしでのポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の製造  
シードポリマー粒子なしとした以外は実施例1と全く同一条件にて、比較例1を行なった。シランモノマーを添加していかり型攪拌羽根で1時間攪拌したが、シランモノマーの乳化が不十分で、攪拌を止めるとすぐに二層に分離する状態であった。シランモノマーは数10～数100 $\mu\text{m}$ の粗粒液滴であった。このまま次の加水分解縮合の工程を行ったところ、得られた水系分散体は300メッシュ金網でのろ過が困難な凝集物であった。

【0091】（比較例2）シードポリマー粒子なしでのポリオルガノシロキサン／有機ポリマー複合粒子の製造  
（高圧ホモジナイザー使用）  
実施例1において、シードポリマーなしとし、かつ、シ

ラン成分およびラジカル重合性モノマーの水への分散を高圧ホモジナイザー（超音波工業（株）製UHF型、出力300W）で行なった。得られた乳化物は微細で均一であり、1時間放置後、乳化物の粒径をレーザ光による動的光散乱法で測定したところ $0.18\mu\text{m}$ であった。この乳化物を実施例1と同一条件にて、シラン化合物の加水分解縮合およびラジカル重合性モノマーのラジカル重合反応を行なった。得られた水系分散体は300メッシュろ過物皆無であった。得られたポリオルガノシロキサン粒子は、粒径 $0.20\mu\text{m}$ と小粒径であるが、粒径の変動係数55%と広い粒径分布のものであった。

【0092】上記実施例1～4、および比較例1、2に用いる各成分を表1、2に示す。

【0093】〔各成分〕

【0094】

〔表1〕

	実施例	
	1	4
〈(A)シードポリマー粒子の製造〉		
仕込み組成（部）		
（1段目成分）		
単量体；		
スチレン	97	48
メタクリル酸	3	2
開始剤；		
過硫酸カリウム	1	0.5
乳化剤；		
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	5	5
分子量調整剤；		
トデシルメタクリレート	10	5
水	500	250
（2段目成分）		
単量体；		
スチレン	—	49
メタクリル酸	—	1
開始剤；		
過硫酸カリウム	—	0.5
乳化剤；		
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	—	5
分子量調整剤；		
トデシルメタクリレート	—	5
水	—	250
重合温度 [°C]	75	75
重合収率 [%]	99.5	99.8
〈(A)シードポリマー粒子の評価結果〉		
平均粒径 [ $\mu\text{m}$ ]	0.06	0.08
粒径の変動係数 [%]	5	45
重量平均分子量	4500	4700

【0095】

〔表2〕

	実施例				比較例	
	1	2	3	4	1	2
(複合粒子の製造)						
仕込み組成 (部)						
(A) シードモノマー粒子						
(A-1) シードモノマー粒子	2	2	2		—	—
(A-2) シードモノマー粒子				2	—	—
(B) シラン成分 ;						
モノアリルホキシシリルシラン	20			20	20	20
ジメチルジメチシラン	10	5	15	10	10	10
メチルトリメチシラン		4	15			
メチルトリメチシラン	1	1	5	1	1	1
トリメチルメチシラン		0.2				
(C) ラジカル重合性モノマー ;						
メチルメタクリレート	10	5	5	10	10	10
2-エチルヘキシルアクリレート	5			5	5	5
ブチルアクリレート	3	10	10	3	3	3
シクロヘキシルメタクリレート	5	5	5	5	5	5
ヒドロキシメチルメタクリレート	1			1	1	1
2-ヒドロキシエチルアクリレート		3	3			
タリイセトンアクリルアミド	0.3			0.3	0.3	0.3
メタクリル酸		3	3			
イタコン酸		1				
アクリル酸	1	1	1	1	1	1
乳化剤 ;						
ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム	1	1	1	1	1	1
モノリキシルエチレンアクリレート	1	1	1	1	1	1
カップリング剤 ;						
γ-メタクリロイルトリメチシラン	1		1	1	1	1
開始剤 ;						
過硫酸カリウム	1			1	1	1
過硫酸アンモニウム		1	1			
水	300	300	300	300	300	300
縮合温度 [℃]	75	60	60→70	75	75	75
重合温度 [℃]	75	75	60→70	75	75	75
(複合粒子の評価結果)						
平均粒径 [μm]	0.15	0.14	0.18	0.153	*	0.21
粒径の変動係数 [%]	7	7	7	47	*	45

\*ろ過後得られたモノリキシルアクリレート粒子は凝集物

比較例2は高圧純化剤を使用

(塗料配合および評価) 実施例1～4、ならびに比較例2で得られた水系分散体を用い、以下に示す配合処方の混合物をサンドミルにより混合した後、硬化促進剤として水系ジブチル錫ジラウレート(2% (固形分))およびオキサソリン系水系エマルジョンK2020(日本触媒製)を5% (固形分)添加し、混合して塗料を調製した。なお、比較例1で得られた水系分散体は凝集物が多量で塗料評価ができなかった。塗料評価の結果を表3に示す。

【0096】表3に示されるように、本発明の低分子量

シードを使用して製造された粒子は乾燥ワレ耐性に優れるものであることが分かった。

【0097】[配合処方]

水系分散体	100部
酸化チタン(白)	26部
HEC系増粘剤	0.5部

[塗料評価結果]

【0098】

【表3】

	実施例				比較例
	1	2	3	4	2
乾燥ワレ厚み (μm)	80	80	75	50	25
密着性	100/100	100/100	100/100	97/100	30/100
耐水性	良好	良好	良好	良好	白化
耐候性	良好	良好	良好	良好	良好
耐汚染性	○	○	○	○	△

実施例および比較例における諸物性の測定は、下記の方法に従って行なった。

【0099】(1) 塗料の乾燥時のひび割れ耐性  
プライマー（エナメル）を乾燥重量で20g/m<sup>2</sup>塗布し乾燥した鋼板に、試験に供する各塗料を、乾燥重量で10～100g/m<sup>2</sup>で連続的に厚みが変わるように塗布した。塗布後5分間放置後、この鋼板の塗布面を立て、熱風乾燥器（温度120℃、風速1m/sec）に入れて乾燥した。20分後に鋼板を取り出し、ひび割れが生じている部分での最小膜厚を測定した。この膜厚（乾燥膜厚：μm）を「乾燥ワレ厚み」とした。

【0100】(2) 密着性  
JIS K5400による基盤目テスト（ます目100個）により、テープ剥離試験を3回実施し、その平均に拠った。

【0101】(3) 耐水性  
試験片を、水道水中に常温で60日間浸漬したのち、塗

膜の状態を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

【0102】(4) 耐候性  
JIS K5400により、サンシャインウエザーメーターで3,000時間照射試験を実施して、塗膜の外観（割れ、はがれなど）を目視により観察した。変化のないものを“良好”とした。

【0103】(5) 耐汚染性  
塗膜上に、カーボンブラック／灯油＝1／2（重量比）の混合物からなるペーストを塗り付け、室温で24時間放置したのち、スポンジを用いて水洗して、塗膜の汚染状態を観察し、下記基準で評価した。

【0104】  
○：汚染なし  
△：少し汚染されている  
×：汚染が著しい

フロントページの続き

(72)発明者 田守 功二  
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内

Fターム(参考) 4J026 AA17 AA38 AA45 AA63 AA68  
AB44 AC11 AC18 AC23 AC33  
BA05 BA06 BA08 BA24 BA25  
BA26 BA27 BA28 BA29 BA30  
BA31 BA32 BA34 BA36 BA37  
BA38 BA40 CA03 CA10 DA04  
DA05 DA07 DA10 DB08 DB12  
DB14 DB16 DB23 DB24 DB25  
DB26 DB28 FA04  
4J038 CA022 CC032 CC042 CF022  
CG142 DL031 FA041 FA081  
FA111 GA01 GA03 GA06  
GA07 GA09 GA11 GA12 GA13  
KA15 LA04 MA08 MA10 MA14  
NA03 NA04 NA05 NA12 PA19  
PB07 PC08